



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07F 7/10, 5/00, 5/06, C08F 10/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/42197 (43) Date de publication internationale: 13 novembre 1997 (13.11.97)
--	----	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/00773

(22) Date de dépôt international: 30 avril 1997 (30.04.97)

(30) Données relatives à la priorité:
96400938.5 2 mai 1996 (02.05.96) EP(34) Pays pour lesquels la demande régionale
ou internationale a été déposée: AT etc.(71) Déposants (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ DE
CONSEILS DE RECHERCHES ET D'APPLICATIONS
SCIENTIFIQUES (S.C.R.A.S.) [FR/FR]; 51/53, rue du Doc-
teur Blanche, F-75016 Paris (FR). CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) [FR/FR];
3, rue Michel-Ange, F-75194 Paris-Cedex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BERTRAND, Guy
[FR/FR]; 1, rue Mont Vallier, F-31320 Pechbusque (FR).
CAZAUX, Jean-Bernard [FR/FR]; 9, rue Emile Jamais,
F-30390 Aramon (FR). EMIG, Norbert [DE/FR]; 32, rue
Pharaon, F-31000 Toulouse (FR). REAU, Régis [FR/FR];
1, route de Revel, F-31400 Toulouse (FR).(74) Mandataire: BOURGOUIN, André; Beaufour Ipsen -
S.C.A.F., Direction de la Propriété Industrielle, 42, rue du
Docteur Blanche, F-75016 Paris (FR).(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY,
CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH,
HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT,
RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (OH, KE, LS, MW, SD,
SZ, UG), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: NEW COMPOUNDS HAVING ONE GROUP 13 ELEMENT, BOUND WITH ONE MONO- OR DI-ANIONIC TRIDENT
LIGAND, A METHOD OF PREPARATION AND APPLICATION THEREOF AS POLYMERISATION CATALYSTS(54) Titre: NOUVEAUX COMPOSES POSSEDANT UN ELEMENT DU GROUPE 13 LIE A UN LIGAND TRIDENTATE MONO-
OU DI-ANIONIQUE, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR APPLICATION COMME CATALYSEURS DE
POLYMERISATION

(57) Abstract

The invention discloses new compounds having one group 13 element, bound with one mono- or di-anionic tridentate ligand, a
method of preparation thereof, particularly as a (co)polymerisation catalyst.

(57) Abrégé

La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 13 lié à un ligand tridentate mono- ou
di-anionique, un procédé pour leur préparation et leur utilisation, notamment en tant que catalyseur de (co)polymérisation.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MR	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MT	Mozambique	UA	Ukraine
BR	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Biélorus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**Nouveaux composés possédant un élément du groupe 13
lié à un ligand tridentate mono- ou di-anionique,
leur procédé de préparation et leur application
comme catalyseurs de polymérisation**

Certains ligands tridentates mono- et di-anioniques sont connus comme ligands pour les métaux de transition. Ainsi, le dérivé $(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{SiMe}_2)_2\text{N}^-$ a été utilisé pour préparer des complexes de l'iridium (Fryzuk et coll., *Angew. Chem. Ed. Engl.* (1990), 29, 73) et le dérivé $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]^{2-}$ a été utilisé pour préparer des complexes dichlorure de zirconium (Clope et coll., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995), 25). Des dérivés du bore possédant le ligand $[(\text{O}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_3]^{2-}$ sont également connus (Contrepas et coll., *J. Organomet. Chem.* (1986), 307,1). D'autre part, des dérivés de l'aluminium possédant le ligand $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]^{2-}$ ont également été décrits (Mehrotra et coll., *J. Indian Chem. Soc.* (1962), 39, 677-82).

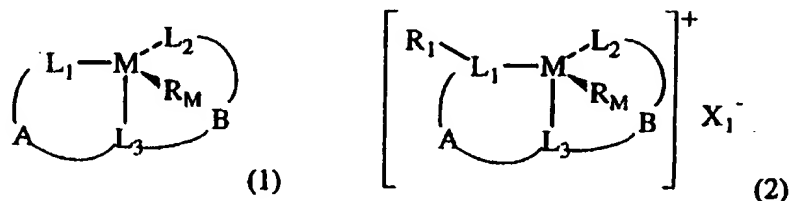
On connaît par ailleurs l'utilisation des acides de Lewis possédant un élément du groupe 13 en synthèse organique (Yamamoto, H. dans *Organometallies in Synthesis*; Schlosser, M., Ed. ; John Wiley and Sons Ltd. : West Sussex, England, 1994, Chapitre 7) ainsi que comme catalyseurs pour la polymérisation d'hétérocycles (Inoue, *Acc. Chem. Res.* (1996) 29,39). Inoue et coll. ont montré que les catalyseurs possédant des ligands de type porphyrine étaient capables de produire des polymères ayant un indice de polymolécularité proche de un (*J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1985), 1148 ; *Chem. Lett.* (1987), 991 ; *Makromol. Chem.* (1981) 182, 1073). De plus, ces catalyseurs peuvent être utilisés pour préparer des copolymères alternés ou séquencés (Inoue et coll., *J. Am. Chem. Soc.* (1983) 105, 1304 ; *J. Am. Chem. Soc.* (1985) 107, 1358 ; *Macromolecules* (1984) 17, 2217). Ces deux propriétés sont dues au fait qu'un polymère vivant est généré.

Cependant, ces systèmes catalytiques utilisent des ligands porphyrines onéreux et difficiles d'accès, d'où un coût accru. D'autre part, afin d'augmenter l'activité, des ajouts d'acides de Lewis sont nécessaires, ce qui augmente la complexité des systèmes catalytiques (Inoue et coll., *Macromolecules* (1994) 27, 2013 ; *Macromolecules* (1995) 28, 651).

Le problème était donc de trouver des systèmes catalytiques à la fois efficaces, plus facilement synthétisables et plus économiques que ceux antérieurement préconisés.

La présente invention concerne de nouveaux composés possédant un élément du groupe 13 lié à un ligand tridentate mono- ou di-anionique, un procédé pour leur préparation et leur utilisation notamment en tant que catalyseur de polymérisation.

L'invention a ainsi pour objet les produits de formule générale 1 et 2



5 dans laquelle

M représente un élément du groupe 13 ;

R_M représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

L₁, L₂ et L₃ représentent, indépendamment, un groupe de formule -E₁₅(R₁₅)- dans laquelle

E₁₅ est un élément du groupe 15 et

R₁₅ représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule RR'R"E₁₄- dans laquelle E₁₄ est un élément du groupe 14 et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de

formule SO₂R'₁₅ dans laquelle R'₁₅ représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou

plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène ;

X_1^- représente un anion non coordonnant vis à vis de l'élément M ;

5 R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} , R, R' et R'' ont les mêmes définitions que ci-dessus, ou l'un des radicaux substitués (par un ou plusieurs substituants identiques ou différents) ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano.

10 Dans les définitions indiquées ci-dessus, l'expression halogène représente un atome de fluor, de chlore, de brome ou d'iode, de préférence chlore. L'expression alkyle représente de préférence un radical alkyle ayant de 1 à 6 atomes de carbone linéaire ou ramifié et en particulier un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone tels que les radicaux méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle et tert-butyle.

15 Le terme haloalkyle désigne de préférence les radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus et est substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène tel que défini ci-dessus comme, par exemple, bromoéthyle, trifluorométhyle, trifluoroéthyle ou encore pentafluoroéthyle. Les radicaux alkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux méthoxy, éthoxy, isopropoxy ou tert-butoxy. Les radicaux alkylthio représentent de préférence les radicaux
20 dans lesquels le radical alkyle est tel que défini ci-dessus comme, par exemple, méthylthio ou éthylthio.

Les radicaux cycloalkyles sont choisis parmi les cycloalkyles monocycliques saturés ou insaturés. Les radicaux cycloalkyles monocycliques saturés peuvent être choisis parmi les radicaux ayant de 3 à 7 atomes de carbone tels que les radicaux cyclopropyle, cyclobutyle,
25 cyclopentyle, cyclohexyle ou cycloheptyle. Les radicaux cycloalkyles insaturés peuvent être choisis parmi les radicaux cyclobutène, cyclopentène, cyclohexène, cyclopentadiène, cyclohexadiène. Les radicaux cycloalkoxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus. On préfère les radicaux cyclopropyloxy, cyclopentyloxy ou cyclohexyloxy. Les radicaux cycloalkylthio peuvent correspondre aux
30 radicaux dans lesquels le radical cycloalkyle est tel que défini ci-dessus comme par exemple cyclohexylthio.

Les radicaux aryles peuvent être de type mono ou polycycliques. Les radicaux aryles monocycliques peuvent être choisis parmi les radicaux phényle optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle, tel que tolyle, xyle, mésityle, cuményle. Les radicaux
35 aryles polycycliques peuvent être choisis parmi les radicaux naphthyle, anthryle, phénanthryle. Les radicaux aryloxy peuvent correspondre aux radicaux dans lesquels le

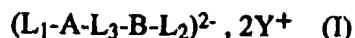
radical aryle est tel défini ci-dessus. On préfère les radicaux phénoxy, 2,4,6-tritertibutylphénoxy, tolyloxy ou mésityloxy. Les radicaux arylthio désignent de préférence les radicaux dans lesquels le radical aryle est tel que défini ci-dessus comme par exemple dans phénylthio.

- 5 L'anion X_1^- peut être choisi parmi les anions non coordinants vis à vis de l'élément M tels que l'anion tétrafluoroborate, tétraphénylborate, tétrachloroaluminate, hexafluorophosphate, hexafluoroantimonate, trifluorométhanesulfonate ou perchlorate.

L'invention a plus particulièrement pour objet les produits de formule générale 1 et 2 telle que définie ci-dessus, caractérisée en ce que

- 10 M représente un atome de bore, d'aluminium ou de gallium ;
 R_M représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène et notamment le chlore, ou le radical méthyle ;
 A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, et notamment une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;
- 15 L_1 et L_2 représentent, indépendamment, un radical de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un radical de formule $RR'R''E_{14}-$ dans laquelle E_{14} représente un atome de carbone ou de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ; R_{15} représente notamment le radical isopropyle et Me_3Si ;
- 20 L_3 représente un groupe de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un radical alkyle, notamment le méthyle, ou un radical de formule $RR'R''E_{14}-$ dans laquelle E_{14} représente un atome de silicium et R, R' et R'' représentent, indépendamment, un radical alkyle, et notamment méthyle ; et
 R_1 représente l'atome d'hydrogène.
- 25 Plus particulièrement, l'invention a pour objet les produits décrits ci-après dans les exemples, en particulier les produits répondant aux formules suivantes :
- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]AlCl$;
 - $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCl$;
 - $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlH$;
 - 30 - $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCH_3$;
 - $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]GaCl$;
 - $\{[(CH_3)_2CHNCH_2CH_2][(CH_3)_2CHNHCH_2CH_2]NMe\}AlCl\} \{AlCl_4\}$;
 - $\{[(Me_3SiNCH_2CH_2)(Me_3SiNHCH_2CH_2)NSiMe_3]AlCl\} \{AlCl_4\}$.

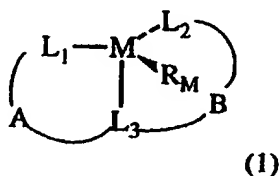
- L'invention a également pour objet un procédé de préparation des produits de formule générale 1 et 2 telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I
- 35



dans laquelle L_1 , A , L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées ci-dessus et Y représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène, avec un produit de formule II



dans laquelle R_M et M ont les significations indiquées ci-dessus et Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe partant, pour obtenir un produit de formule I



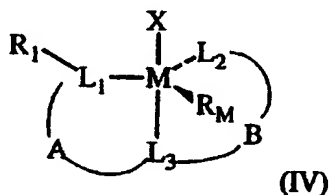
produit de formule (I) que l'on peut faire réagir avec un composé de formule (III)



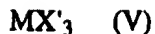
dans laquelle R_1 et X_1 ont la signification indiquée ci-dessus, pour obtenir le produit de formule 2 correspondant.

La réaction d'un composé de formule générale I avec un composé de formule générale II pour obtenir un composé de formule générale 1 peut être réalisée, sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -60 et +50 °C. Lors de la mise en œuvre de la réaction qui permet d'obtenir le composé 2 à partir du composé 1 correspondant, on fait réagir, sous atmosphère inerte, à température ambiante, le composé 1 avec un composé III en milieu aprotique.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation des produits de formule générale 2 telle que définie ci-dessus, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule (IV)



dans laquelle R_1 , L_1 , A , L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées ci-dessus et X représente un anion coordinant vis à vis de l'élément M , avec un composé de formule (V)



dans laquelle M a la signification indiquée ci-dessus et X' représente l'atome d'halogène, un radical alkyle ou alkoxy comme défini précédemment, pour obtenir le produit 2 correspondant.

- 5 La réaction d'obtention d'un composé de formule générale 2 à partir du composé de formule générale IV correspondant, peut être réalisée, sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, à température ambiante, avec le composé V en milieu aprotique. Le composé 2 peut également être obtenu à partir du composé IV selon toute autre méthode connu de l'homme de l'art, permettant d'arracher un anion coordinant d'un élément du
- 10 groupe 13.

Quelle que soit la méthode de préparation mise en œuvre, les composés 1 et 2 ainsi obtenus sont purifiés par les méthodes classiques de purification. Le composé 2 peut également être préparé in situ, à partir du composé IV, dans le milieu dans lequel il est utilisé ultérieurement.

- 15 Le produit de formule IV peut être obtenu en faisant réagir un composé de formule VI



dans laquelle R_1 , L_1 , A, L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées ci-dessus et Y_1 représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène, avec un produit de formule VII



dans laquelle R_M , M et X ont les significations indiquées ci-dessus et Z_3 représente un groupe partant. La réaction peut être mise en œuvre sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -60 et +50 °C.

- 25 Le produit de formule IV peut également être obtenu en faisant réagir un composé de formule 1 telle que définie ci-dessus, avec un composé de formule (VIII) R_1X dans laquelle R_1 et X ont la signification indiquée ci-dessus. La réaction peut être mise en œuvre sous atmosphère inerte telle sous atmosphère de fréon ou d'argon, dans un solvant aprotique, à une température comprise entre -60 et +50 °C.

- 30 En tant que solvant aprotique, on peut utiliser les hydrocarbures aromatiques tels que benzène, toluène; des hydrocarbures aliphatiques tels que pentane, heptane, hexane, cyclohexane; des éthers tels que le diéthyl éther, dioxane, tétrahydrofurane, éthyltertiobutyl éther.

Dans les composés I et VI, Y et Y₁ représentent, indépendamment, un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène. Le groupement organométallique peut être un composé de formule R^{'''}M₁ ou R^{'''}₃M₂ dans laquelle R^{'''} représente un radical alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy ou aryloxy défini comme précédemment, M₁ est un atome de zinc ou de mercure et M₂ un atome d'étain ou de plomb ; de préférence, le groupement organométallique est choisi parmi les groupements ZnMe, SnMe₃, SnBu₃ ou PbMe₃. Le métal peut être un métal alcalin choisi parmi le lithium, le sodium ou le potassium, ou un métal alcalino-terreux tel que le magnésium.

Dans les composés II et VII, Z₁, Z₂ et Z₃ représentent, indépendamment un groupe partant tel qu'un atome d'halogène, un groupement alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryle ou aryloxy défini comme précédemment, ou encore un méthanesulphonyloxy, un benzènesulphonyloxy, p-toluènesulphonyloxy.

Dans le composé IV, X représente un anion coordinant vis à vis de l'élément M. L'anion X peut être un anion de type halogène ou chalcogène. De préférence, X représente un atome de chlore ou de brome.

Le produit de départ de formule I et le produit de formule VI sont des produits connus ou peuvent être préparés à partir de produits connus. Pour leur synthèse, on peut citer les références suivantes : Cloke et coll., J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1995) 25; Wilkinson and Stone, Comprehensive Organometallic Chemistry (1982) vol. 1, 557.

Les produits de formule III et VIII sont commerciaux ou peuvent être fabriqués par les méthodes connues de l'homme de métier.

Les produits de formule IV sont nouveaux. L'invention a donc également pour objet, à titre de produits industriels nouveaux, les composés de formule IV telle que définie ci-dessus.

L'invention a également pour objet l'utilisation des produits de formule 1 et 2 telle que définie ci-dessus, en tant que catalyseurs pour la mise en œuvre de (co)polymérisation, c'est à dire de polymérisation ou copolymérisation. Les composés de formule 1 et 2 sont particulièrement intéressants pour la mise en œuvre de polymérisation d'hétérocycles. Les hétérocycles peuvent contenir un ou plusieurs hétéroatomes des groupes 15 et/ou 16, et posséder une taille allant de trois à huit chaînons. A titre d'exemple d'hétérocycles répondant à la formulation ci-avant, on peut citer les époxydes, les thioépoxydes, les esters ou thioesters cycliques tels que les lactones, les lactames et les anhydrides. Les composés de formule 1 et 2 sont particulièrement intéressants également pour la mise en œuvre de (co)polymérisation d'esters cycliques. A titre d'exemple d'esters cycliques, on peut citer les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique. Des copolymères statistiques

ou séquencés peuvent être obtenus selon que les monomères sont introduits ensemble au début de la réaction, ou séquentiellement au cours de la réaction.

L'invention a également pour objet un procédé de préparation de polymères ou copolymères qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un catalyseur de polymérisation et un solvant de polymérisation, caractérisé en ce que le catalyseur de polymérisation est choisi parmi les produits de l'invention.

Le solvant de la réaction peut être le (ou l'un des) substrat(s) mis en œuvre dans la réaction catalytique. Des solvants qui n'interfèrent pas avec la réaction catalytique elle-même, conviennent également. A titre d'exemple de tels solvants, on peut citer les hydrocarbures saturés ou aromatiques, les éthers, les halogénures aliphatiques ou aromatiques.

Les réactions sont conduites à des températures comprises entre la température ambiante et environ 150 °C ; la plage de température comprise entre 40 et 100 °C s'avère plus avantageuse. Les durées de réaction sont comprises entre 1 et 300 heures, et de préférence entre 4 et 72 heures.

Les produits sont généralement récupérés après addition, dans le milieu réactionnel, d'un solvant protique tel qu'un alcool, ou aprotique tel que le tétrahydrofurane, suivie de l'élimination des composés de l'élément M par centrifugation.

Ce procédé de (co)polymérisation convient particulièrement bien pour l'obtention de (co)polymères d'esters cycliques, notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique. Les produits obtenus tels que le copolymère lactique glycolique, biodégradables, sont avantageusement utilisés comme support dans des compositions thérapeutiques à libération prolongée. Le procédé convient particulièrement bien également à la polymérisation des époxydes, notamment de l'oxyde de propène. Les polymères obtenus sont des composés qui peuvent être utilisés pour la synthèse de cristaux liquides organiques ou encore comme membranes semi-perméables.

Les exemples suivants sont présentés pour illustrer les procédures ci-dessus et ne doivent en aucun cas être considérés comme une limite à la portée de l'invention.

Exemple 1: $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}$

Composé 1 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{L}_3 = \text{NSiMe}_3$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 3,26 g (9,6 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]^{2-}$, 2Li^+ et 100 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est refroidi à -40 °C, puis on introduit 1,33 g

(10 mmol) de trichlorure d'aluminium en solution dans 100 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante puis laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. Le solvant est alors évaporé. Le résidu est sublimé sous vide (0,05 torr) à 80 °C. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 1 et tableau 1 ci-dessous). Point de fusion 10-13 °C.

Exemple 2 : $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlCl}$

Composé 1 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$;

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$

Ce composé est préparé selon la procédure décrite ci-dessus. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 2 et tableau 1 ci-dessous). Point de fusion 130 °C (décomposition).

Exemple 3 : $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlH}$

Composé 1 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{H}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 2,30 g (8,8 mmol) de $(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ et 50 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est refroidi à -40 °C, puis on introduit 0,33 g (8,8 mmol) de LiAlH_4 en suspension dans 70 ml de tétrahydrofurane. Le dégagement d'un gaz est observé. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante ; il est laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. Après filtration, le solvant est évaporé puis le résidu est sublimé sous vide (0,05 torr) à 90 °C. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 3 et tableau 1 ci-dessous). Point de fusion 15 °C.

Exemple 4 : $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlCH}_3$

Composé 1 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{CH}_3$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NSiMe}_3$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 3,53 g (8,8 mmol) de $(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}$ et 50 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est refroidi à -60 °C, puis on introduit 6,7 ml d'une solution toluénique 2 M de AlMe_3 . Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis il est chauffé à 100 °C pendant 12 heures. Le solvant est évaporé puis le résidu est sublimé sous vide (0,05 torr) à 70 °C. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 4 et tableau 1 ci-dessous). Point de fusion 67 °C.

Exemple 5 : $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{GaCl}$

Composé 1 dans lequel $\text{M} = \text{Ga}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{L}_3 = \text{NSiMe}_3$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 1,34 g (4,0 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]^{2-}$, 2Li^+ et 50 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est refroidi à -40°C , puis on introduit 0,33 (8,8 mmol) de GaCl_3 en solution dans 50 ml de tétrahydrofurane. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante, puis il est laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. La formation d'un précipité est observée. Après filtration, le solvant est évaporé. Le résidu est sublimé sous vide (0,05 torr) à 90°C . Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par résonance magnétique multinucléaire. Point de fusion 62°C .

RMN ^1H (C_6D_6 ; 400 MHz) : 0,18 (s, SiCH_3 , 9H) ; 0,46 (s, SiCH_3 , 18H) ; 1,98 (ddd, $\text{J}=12,2$; 5,0 ; 5,0 Hz; CH_2 , 2H) ; 2,44 (ddd, $\text{J}=12,2$; 7,4 ; 5,2 Hz; CH_2 , 2H) ; 2,94 (ddd, $\text{J}=12,2$; 5,0 ; 5,0 Hz; CH_2 , 2H) ; 3,00 (ddd, $\text{J}=12,2$; 7,4 ; 5,0 Hz; CH_2 , 2H).

RMN ^{13}C (^1H) (C_6D_6 ; 100,63 MHz) : 1,42 (SiCH_3) ; 1,82 (SiCH_3) ; 44,20 (CH_2) ; 54,21 (CH_2).

RMN ^{29}Si (C_6D_6 ; 79,49 MHz) : -3,70 ; -3,05.

Exemple 6 : $\{[(\text{CH}_3)_2\text{CHNCH}_2\text{CH}_2][(\text{CH}_3)_2\text{CHNHCH}_2\text{CH}_2]\text{NMe}\}\text{AlCl}\{\text{AlCl}_4\}$

Composé 2 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$

$\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{NCH}(\text{CH}_3)_2$; $\text{L}_3 = \text{NMe}$; $\text{X}_1^- = \text{AlCl}_4^-$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 1,03 g (3,2 mmol) de $[(\text{Me}_2\text{CHNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3]\text{AlCl}$ et 30 ml de toluène. Le mélange réactionnel est refroidi à -40°C , puis on introduit 3,2 mmol d'acide chlorhydrique en solution dans le diéthyléther. Le mélange réactionnel est laissé revenir à température ambiante ; il est laissé sous agitation pendant 18 heures à température ambiante. Le solvant est alors évaporé jusqu'à un volume de 5 ml et laissé à -30°C . Le composé (IV) ainsi obtenu est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 5 et tableau 1 ci-dessous ; point de fusion 160°C (décomposition)). L'addition d'un équivalent de trichlorure d'aluminium en suspension dans le toluène permet d'obtenir le composé souhaité.

Exemple 7 : $\{[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}\}(\text{AlCl}_4)$ Composé 2 dans lequel $\text{M} = \text{Al}$; $\text{R}_\text{M} = \text{Cl}$; $\text{R}_1 = \text{H}$; $\text{A} = \text{B} = -\text{CH}_2\text{CH}_2-$ $\text{L}_1 = \text{L}_2 = \text{L}_3 = \text{NSiMe}_3$; $\text{X}^- = \text{AlCl}_4^-$

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,19 g (0,5 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}$, 4 ml de toluène et 1 mmol d'acide chlorhydrique en solution dans le diéther. La formation d'un précipité est observé. 89 mg (0,67 mmol) de trichlorure d'aluminium en suspension dans 3 ml de toluène sont alors ajoutés à température ambiante. Le mélange réactionnel redevient homogène ; il est laissé sous agitation pendant une heure à température ambiante. Le solvant est alors évaporé jusqu'à un volume de 0,5 ml et laissé à température ambiante. Le composé souhaité est isolé sous forme de cristaux blancs. Ce composé est caractérisé par diffraction des rayons-X (Figure 6 et tableau 1 ci-dessous).

Exemple 8: Polymérisation de l'oxyde de propène

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,15 g (0,4 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}$ et 4,5 ml (63 mmol) d'oxyde de propène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 30 °C pendant 144 heures, l'excès d'oxyde de propène est évaporé, puis on ajoute 20 ml de méthanol. Après centrifugation, la phase liquide est récupérée, le solvant évaporé. 0,55 g d'un mélange d'oligomères et de polymères est obtenu. Ce mélange est caractérisé par RMN du carbone et du proton. Selon une analyse par GPC (Gel Permea Chromatography) à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polyéthylène glycol (PEG) de masses 194 à 22000 et extrapolée pour les masses plus fortes, l'échantillon est composé d'oligomères de masse moyenne 798 daltons et de polymères ayant des masses voisines ($\text{M}_w/\text{M}_n=1,69$) et $\text{M}_w=106904$ daltons.

Exemple 9 : Polymérisation de l'oxyde de propène

Les conditions opératoires sont celles de l'exemple 8, excepté que le cation chiral $\{[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}\}(\text{AlCl}_4)$ est utilisé comme catalyseur. Après centrifugation, la phase liquide est récupérée, le solvant est évaporé. 2,17 g d'un mélange de polymères sont obtenus. Ce polymère est caractérisé par RMN du carbone et du proton. Selon une analyse par GPC, à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polyéthylène glycol (PEG) de masses 194 à 22000, l'échantillon est un mélange de polymères de masses très proches ($\text{M}_w/\text{M}_n=1,17$) et $\text{M}_w=1446$ daltons.

Exemple 10 : Polymérisation du D,L-lactide

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,05 g (0,17 mmol) de $[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NMe}]\text{AlH}$, 1,15 g de D,L-lactide et 30 ml de toluène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 80 °C pendant 120 heures. Le solvant est évaporé, puis on ajoute 20 ml de THF. Après centrifugation, la phase liquide est récupérée, le solvant évaporé. 1,04 g d'un mélange de D,L-lactide (32 %) et de polymères (68 %) est obtenu. Ce mélange est caractérisé par RMN du carbone et du proton. Selon une analyse par GPC à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polyéthylène glycol de masses 194 à 22000 et extrapolée pour les masses plus fortes, les polymères sont un mélange de macromolécules de masses voisines ($M_w/M_n = 1,61$) et $M_w = 21659$.

Exemple 11 : Polymérisation d'un mélange D,L-lactide et glycolide

Dans un tube de Schlenk muni d'un barreau aimanté et purgé sous argon, on introduit successivement 0,08 g (0,17 mmol) de $\{[(\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)(\text{Me}_3\text{SiNHCH}_2\text{CH}_2)\text{NSiMe}_3]\text{AlCl}\}\{\text{AlCl}_4\}$, 0,17 g (3 mmol) d'oxyde de propylène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 30°C pendant 1,5 heures puis l'oxyde de propylène est évaporé. On introduit successivement 1,15 g de D,L-lactide, 0,93 g de glycolide et 30 ml de benzène. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à 80 °C pendant 240 heures. Le solvant est évaporé, puis on ajoute 20 ml de THF. Après centrifugation, la phase liquide est récupérée, le solvant évaporé. 1,47 g d'un mélange de copolymères est obtenu. Ce mélange est caractérisé par RMN du carbone et du proton. Selon une analyse par GPC à l'aide d'un étalonnage réalisé à partir de standards de polyéthylène glycol de masses 194 à 22000 et extrapolée pour les masses plus fortes, l'échantillon est un mélange de copolymères ($M_w/M_n = 1,98$) et $M_w = 1962$.

Tableau 1: longueur des liaisons sélectionnées (en Angström) et angles de liaison (en degré) pour les composés des exemples 1 à 4 et 6 à 7.

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4	Exemple 6	Exemple 7
Al(1)-Cl(1)	2,144(1) Å	2,148(3) Å	—	—	2,2584(14) Å	2,103(2) Å
Al(1)-Cl(2)	—	—	—	—	2,2056(14) Å	—
Al(1)-C(7)	—	—	—	1,963(3) Å	—	—
Al(1)-N(1)	1,811(1) Å	1,816(3) Å	1,833(2) Å	1,837(2) Å	1,819(3) Å	1,947(3) Å

Al(1)-N(2)	1,998(1) Å	1,991(3) Å	2,016(3) Å	2,018(2) Å	2,103(3) Å	1,963(3) Å
Al(1)-N(3)	1,803(1) Å	—	—	—	2,041(3) Å	1,782(3) Å
Al(1)-N(1a)	—	1,816(3) Å	1,833(3) Å	1,837(2) Å	—	—
N(1)-Al(1)-N(2)	92,8(1)°	91,1(1)°	89,76(8)°	89,77(7)°	82,99(13)°	91,8(1)°
N(1a)-Al(1)-N(2)	—	91,9(1)°	89,76(8)°	89,77(7)°	—	—
N(1a)-Al(1)-N(1)	—	126,3(1)°	125,47(14)°	122,35(12)°	—	—
N(1)-Al(1)-N(3)	124,4(1)°	—	—	—	115,28(14)°	114,8(1)°
N(2)-Al(1)-N(3)	92,8(1)°	—	—	—	81,98(12)°	95,0(1)°
Cl(1)-Al(1)-N(1)	113,1(1)°	113,7(1)°	—	—	100,09(12)°	109,4(1)°
Cl(1)-Al(1)-N(2)	116,5(1)°	112,7(1)°	—	—	171,58(9)°	117,9(1)°
Cl(1)-Al(1)-N(3)	113,1(1)°	—	—	—	89,63(10)°	123,0(1)°
Cl(1)-Al(1)-N(1a)	—	113,7(1)°	—	—	—	—
Cl(2)-Al(1)-N(1)	—	—	—	—	121,84(11)°	—
Cl(2)-Al(1)-N(2)	—	—	—	—	91,12(9)°	—
Cl(2)-Al(1)-N(3)	—	—	—	—	121,03(10)°	—
C(7)-Al(1)-N(1)	—	—	—	116,08(6)°	—	—
C(7)-Al(1)-N(1)	—	—	—	116,08(6)°	—	—
C(7)-Al(1)-N(1)	—	—	—	114,69(13)°	—	—

Fig. 1

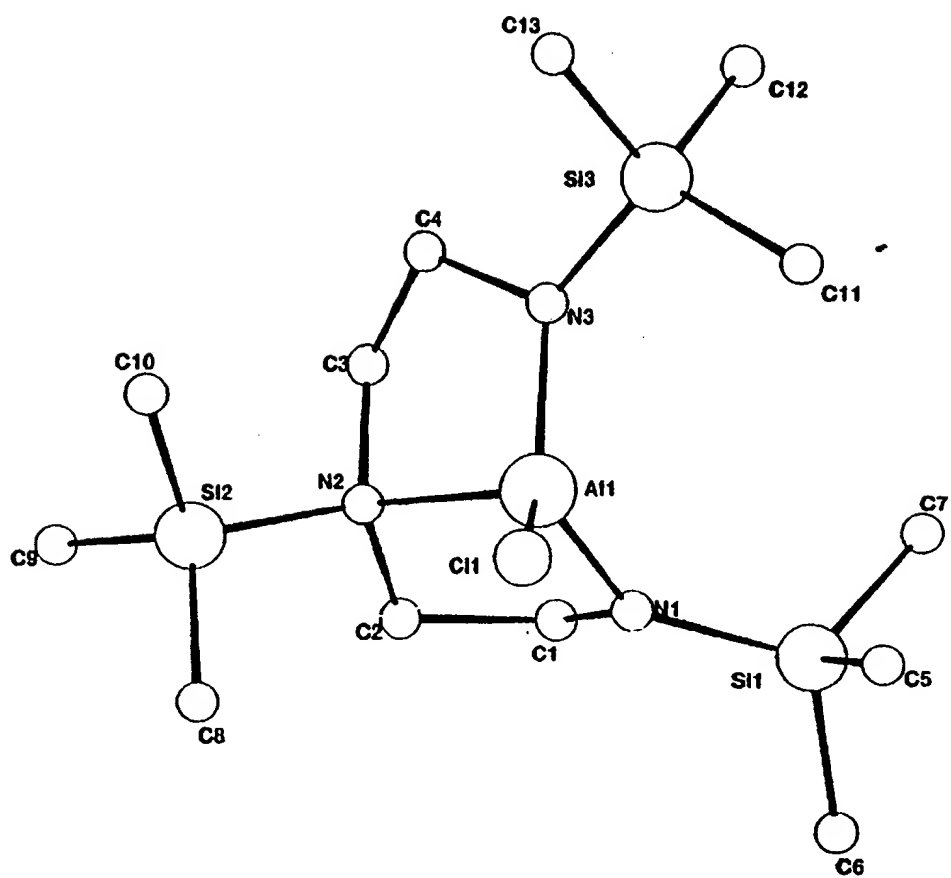


Fig. 2

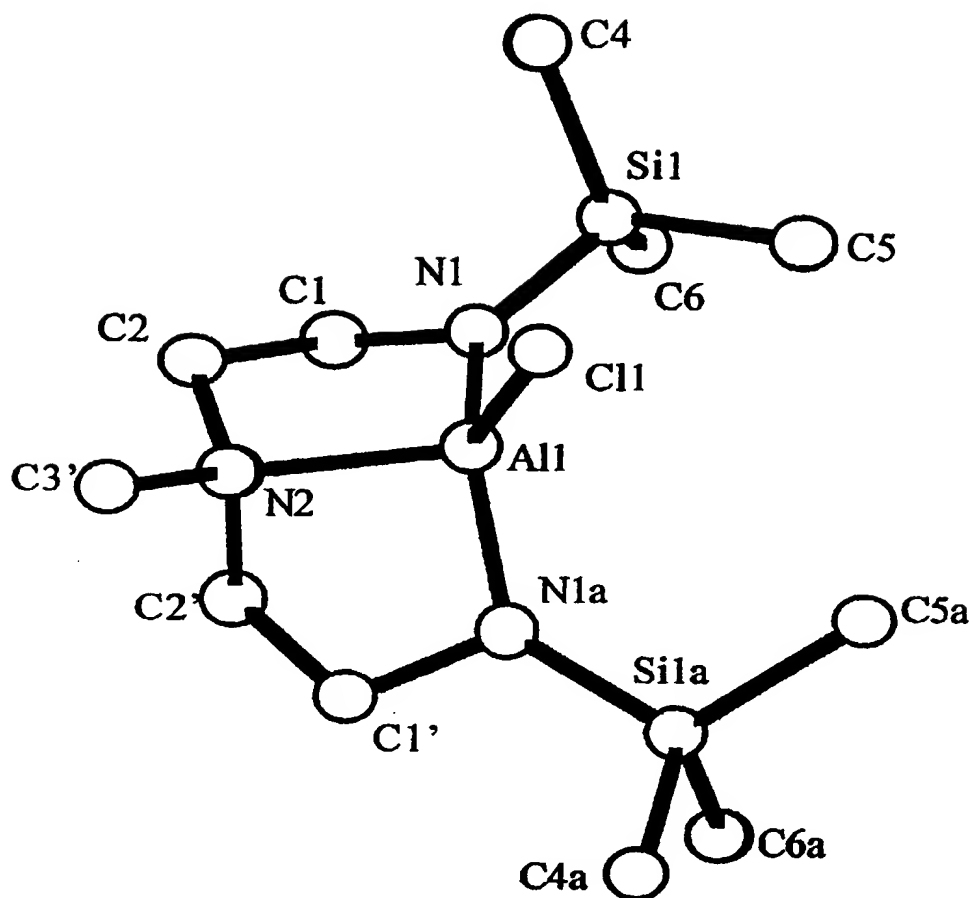


Fig 5

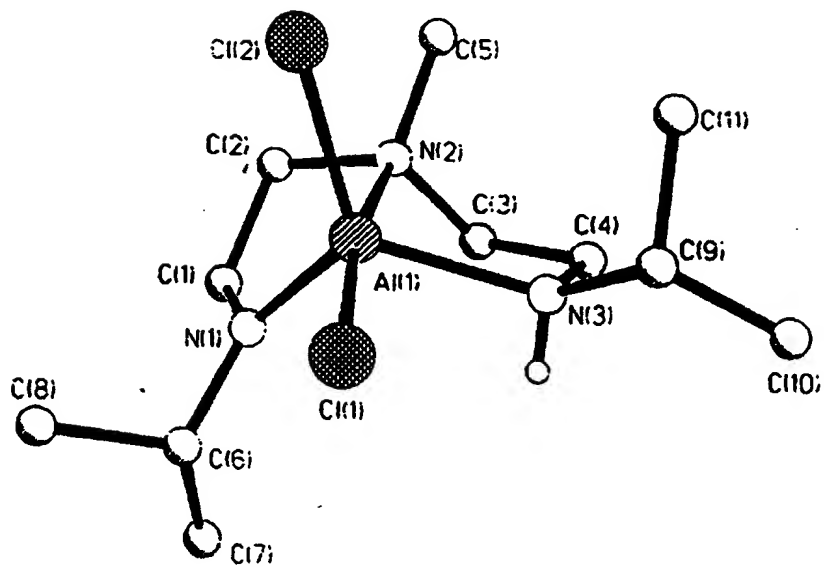
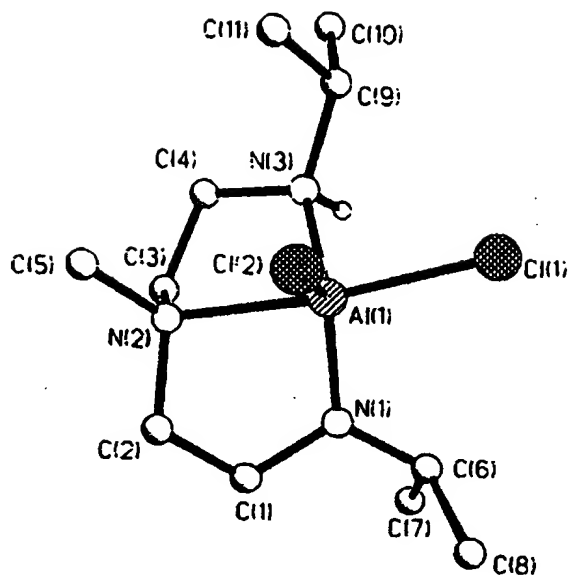
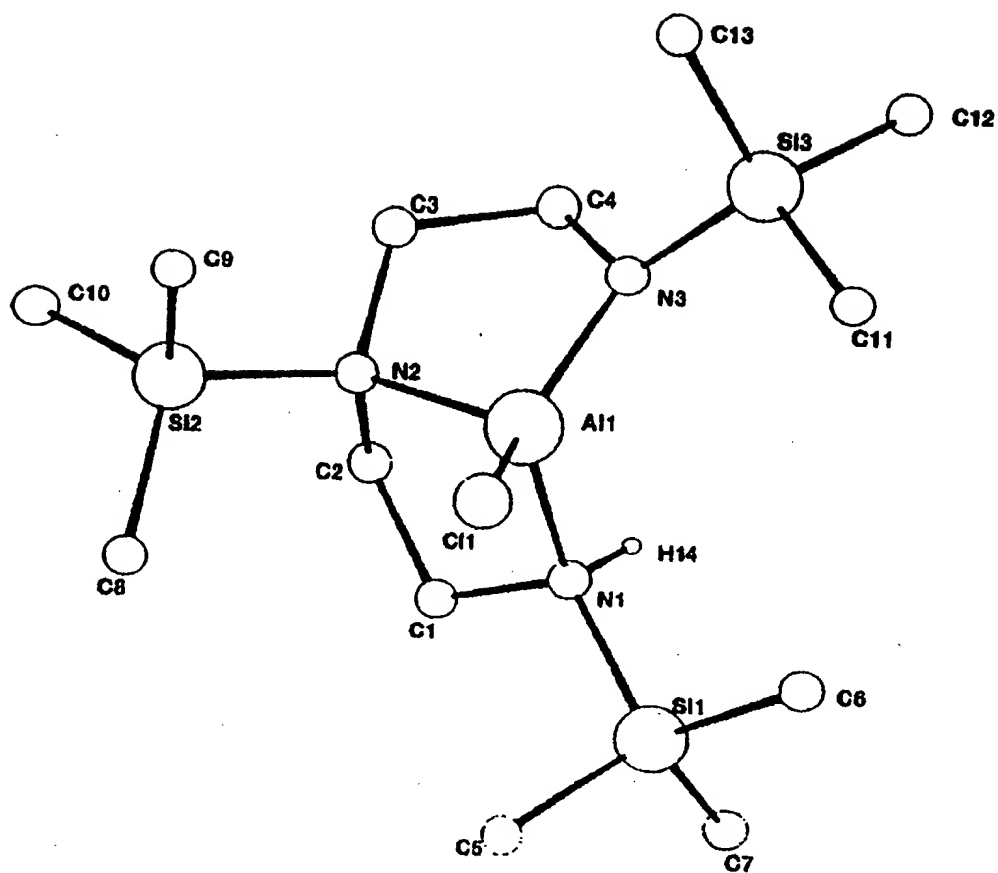
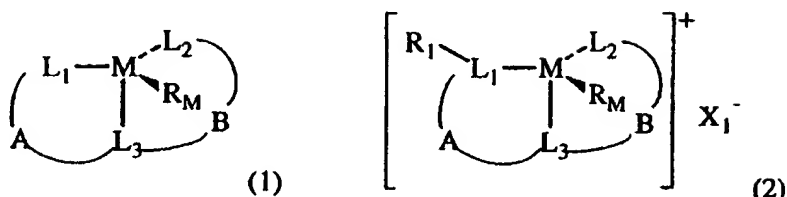


Fig. 6



REVENDICATIONS**1. Les composés de formule générale 1 et 2**

dans laquelle

M représente un élément du groupe 13 ;

5 **R_M** représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène ou l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

10 **A et B** représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, optionnellement substituée par l'un des radicaux substitués ou non substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ;

L₁, L₂ et L₃ représentent, indépendamment, un groupe de formule -E₁₅(R₁₅)- dans laquelle

15 **E₁₅** est un élément du groupe 15 et

R₁₅ représente l'atome d'hydrogène ; l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; un radical de formule RR'R"E₁₄- dans laquelle E₁₄ est un élément du groupe 14 et R, R' et R" représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle, aryle, alkoxy, cycloalkoxy, aryloxy, alkylthio, cycloalkylthio ou arylthio, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano ; ou un radical de formule SO₂R'₁₅ dans laquelle R'₁₅ représente un atome d'halogène, un radical alkyle, haloalkyle ou aryle éventuellement substitué par un ou plusieurs substituants choisis parmi les radicaux alkyle, haloalkyle et halogène ;

25 **X₁⁻** représente un anion non coordonnant vis à vis de l'élément M ;

R_1 représente un atome d'hydrogène, un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} , R , R' et R'' ont les mêmes définitions que ci-dessus, ou l'un des radicaux substitués ou non-substitués suivants : alkyle, cycloalkyle ou aryle, dans lesquels ledit substituant est un atome d'halogène, le radical alkyle, nitro ou cyano.

2. Les composés de formule générale 1 et 2 telle que définie à la revendication 1, caractérisée en ce que

M représente un atome de bore, d'aluminium ou de gallium ;

R_M représente l'atome d'hydrogène, un atome d'halogène et notamment le chlore, ou le radical méthyle ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 à 4 atomes de carbone, et notamment une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;

L_1 et L_2 représentent, indépendamment, un radical de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} représente un atome de carbone ou de silicium et R , R' et R'' représentent, indépendamment, l'atome d'hydrogène ou un radical alkyle ;

L_3 représente un groupe de formule $-E_{15}(R_{15})-$ dans laquelle E_{15} est un atome d'azote ou de phosphore et R_{15} représente un radical alkyle ou un radical de formule $RR'R''E_{14}$ dans laquelle E_{14} représente un atome de silicium et R , R' et R'' représentent, indépendamment, un radical alkyle ; et

R_1 représente un atome d'hydrogène.

3. Les composés de formule générale 1 et 2 telle que définie à la revendication 2, caractérisée en ce que

R_M représente l'atome d'hydrogène, l'atome de chlore ou le radical méthyle ;

A et B représentent, indépendamment, une chaîne carbonée de 2 atomes de carbone ;

L_1 et L_2 représentent, indépendamment, le radical isopropylamino ou Me_3SiN ;

L_3 représente le radical méthylamino ou Me_3SiN ; et

4. Les composés de formule générale 1 telle que définie à l'une des revendications 1 à 3 et répondant aux formules suivantes :

- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]AlCl$;

- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCl$;

- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlH$;

- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NMe]AlCH_3$;

- $[(Me_3SiNCH_2CH_2)_2NSiMe_3]GaCl$;

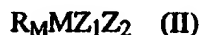
- $\{[(CH_3)_2CHNCH_2CH_2][(CH_3)_2CHNHCH_2CH_2]NMe\}AlCl\{AlCl_4\}$;

- $\{[(Me_3SiNCH_2CH_2)(Me_3SiNHCH_2CH_2)NSiMe_3]AlCl\{AlCl_4\}$.

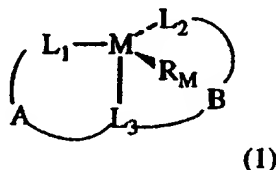
5. Procédé de préparation des produits de formule générale 1 et 2 telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule I



dans laquelle L_1 , A, L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées à la revendication 1 et Y représente un groupement organométallique, un métal ou l'atome d'hydrogène, avec un produit de formule II



dans laquelle R_M et M ont les significations indiquées à la revendication 1 et Z_1 et Z_2 représentent, indépendamment, un groupe partant, pour obtenir un produit de formule 1

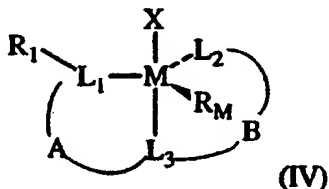


produit de formule (1) que l'on peut faire réagir avec un composé de formule (III)

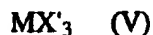


dans laquelle R_1 et X_1 ont la signification indiquée à la revendication 1, pour obtenir le produit de formule 2 correspondant.

6. Procédé de préparation des produits de formule générale 2 telle que définie à la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir un produit de formule IV



dans laquelle R_1 , L_1 , A, L_3 , B et L_2 ont les significations indiquées à la revendication 1 et X représente un anion coordonnant vis à vis de l'élément M, avec un composé de formule (V)



dans laquelle M a la signification indiquée à la revendication 1 et X' représente un atome d'halogène, un radical alkyle ou alkoxy, pour obtenir le produit 2 correspondant.

- 7.** Utilisation des produits de formule 1 ou 2 telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 4, en tant que catalyseur de (co)polymérisation.
- 8.** Utilisation selon la revendication 7 pour la (co)polymérisation d'hétérocycles, notamment les époxydes tels que l'oxyde de propylène.
- 5 **9.** Utilisation selon la revendications 7, pour la (co)polymérisation d'esters cycliques, notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique.
- 10.** Procédé de préparation de polymères ou copolymères qui consiste à mettre en présence un ou plusieurs monomères, un catalyseur de polymérisation et un solvant de polymérisation, à une température comprise entre la température ambiante et 150 °C pendant
- 10 **1** à 300 heures, caractérisé en ce que le catalyseur de polymérisation est choisi parmi les produits des revendications 1 à 4.
- 11.** Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le monomère est choisi parmi les époxydes, et notamment l'oxyde de propène, ou les esters cycliques, et notamment les esters cycliques polymères de l'acide lactique et/ou glycolique.
- 15 **12.** A titre de produits industriels nouveaux, les composés de formule IV telle définie à la revendication 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL/FR 97/00773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07F7/10 C07F5/00 C07F5/06 C08F10/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 59, no. 3, 5 August 1963 Columbus, Ohio, US; abstract no. 2631 c, MEHROTRA, R.C. ET AL.: "DERIVATIVES OF ALUMINUM WITH MONO-, DI-, AND TRIETANOL-AMINES" XP002012086 see abstract & J. INDIAN CHEM. SOC., vol. 39, 1962, pages 677-682, -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☐ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 July 1997

Date of mailing of the international search report

21 -07- 1997

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2220 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: le Internationale No
PL 1/FR 97/00773

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07F7/10 C07F5/00 C07F5/06 C08F10/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07F C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 59, no. 3, 5 Août 1963 Columbus, Ohio, US; abstract no. 2631 c, MEHROTRA, R.C. ET AL.: "DERIVATIVES OF ALUMINUM WITH MONO-, DI-, AND TRIETANOL-AMINES" XP002012086 voir abrégé & J. INDIAN CHEM. SOC., vol. 39, 1962, pages 677-682, -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☐ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "I" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 Juillet 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21-07-1997

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rinkel, L